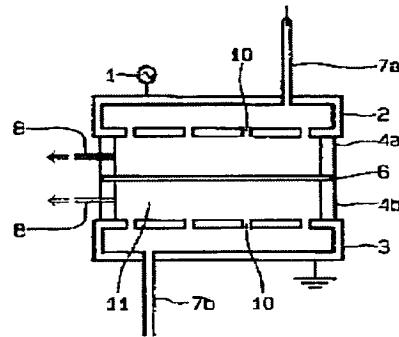


AE

METHOD FOR PLASMA SURFACE TREATMENT AND DEVICE FOR PLASTIC SURFACE TREATMENT**Publication number:** JP8217897**Publication date:** 1996-08-27**Inventor:** YUASA MOTOKAZU; KAWAI SHIGEMASA**Applicant:** SEKISUI CHEMICAL CO LTD**Classification:****- international:** C08J7/00; C23C16/50; C08J7/00; C23C16/50; (IPC1-7); C08J7/00; C23C16/50**- european:****Application number:** JP19950023978 19950213**Priority number(s):** JP19950023978 19950213**Report a data error here****Abstract of JP8217897**

PURPOSE: To provide both a method for plasma surface treatment, capable of simply carrying out partial surface treatment by bringing discharged plasma into contact with the surface of a substrate in a gas atmosphere under pressure in the vicinity of atmospheric pressure and a device for the surface treatment of a plastic. **CONSTITUTION:** A substrate 6 is arranged in a treating space 11 composed of an upper and a lower opposing electrodes 2 and 3 laid approximately in the horizontal direction, solid dielectric material walls 4a and 4b vertically fixed in the periphery of the upper and the lower electrodes 2 and 3 so as to make the substrate 6 approximately horizontal to the upper and the lower electrodes 2 and 3. A mixed gas of an inert gas and a treating gas is introduced into the treating space 11, an electric voltage is impressed to the electrode under pressure in the vicinity of atmospheric pressure to generate discharged plasma. The discharged plasma is brought into contact with the surface of the substrate 6 to treat the surface of the substrate 6.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8-217897

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 8 月 27 日

(51) Int. Cl.⁶
C08J 7/00
C23C 16/50

識別記号 306
府内整理番号

F I
C08J 7/00
C23C 16/50

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 O.L. (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平 7-23978
(22) 出願日 平成 7 年 (1995) 2 月 13 日

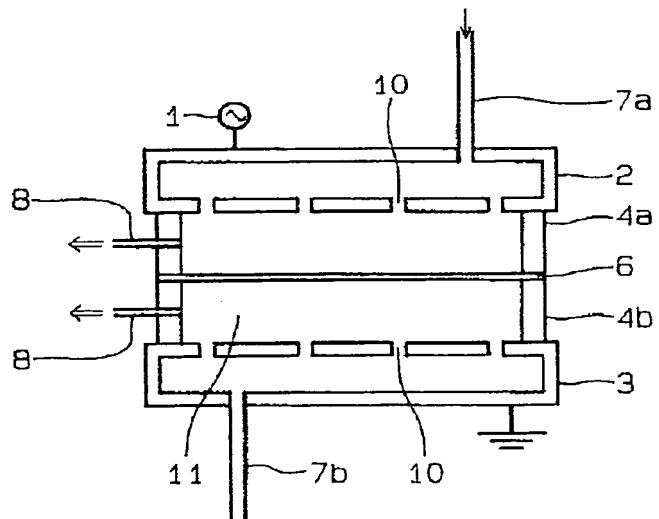
(71) 出願人 000002174
積水化学工業株式会社
大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号
(72) 発明者 湯浅 基和
大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学
工業株式会社内
(72) 発明者 河合 重征
大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学
工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 プラズマ表面処理方法及びプラスチック表面処理装置

(57) 【要約】

【目的】 ガス雰囲気中で、基材表面に放電プラズマに接触させることによって、大気圧近傍の圧力下において、簡単に基材の部分的な表面処理を行うことのできるプラズマ表面処理方法及びプラスチック表面処理装置を提供する。

【構成】 略水平方向に配設された相対する上部及び下部電極 2, 3 と、該上部及び下部電極 2, 3 の周辺部に垂設された固体誘電体壁 4a, 4b によって形成される処理空間 1 に、基材 6 を上部及び下部電極 2, 3 電極にに対して略水平となるように配置し、該処理空間 1 に不活性ガスと処理ガスとの混合ガスを導入し、大気圧近傍の圧力下で電極に電圧を印加して放電プラズマを発生させ、該放電プラズマを基材 6 表面に接触させることにより、該基材 6 表面を処理する。



1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 略水平方向に配設された相対する上部及び下部電極と、該上部及び下部電極の周辺部に垂設された固体誘電体壁によって形成される処理空間に、基材を上部及び下部電極に対して略水平となるように配置し、該処理空間に不活性ガスと処理ガスとの混合ガスを導入し、大気圧近傍の圧力下で電極に電圧を印加して放電プラズマを発生させ、該放電プラズマを基材表面に接触させることにより、該基材表面を処理することを特徴とするプラズマ表面処理方法。

【請求項2】 略水平方向に配設された相対する上部及び下部電極と該上部及び下部電極の周辺部に垂設された固体誘電体壁によって形成される処理空間と、該処理空間に不活性ガスと処理ガスとの混合ガスを導入するためのガス導入管と、処理空間の排気を行うためのガス排出管と、上記金属電極間に電圧を印加するための電源とを具備することを特徴とするプラスチック表面処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、プラズマ表面処理方法及びプラスチック表面処理装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 固体表面の表面処理を行うドライプロセスとして、0.01～10 Torr程度の低圧でグロー放電プラズマによる表面処理法が広く知られており、工業的にも広く応用されている。これよりも高い圧力になると放電が局所的になってアーケ放電に移行し、耐熱性の乏しいプラスチック基板への応用は困難となるため、上記低圧下で行われている。上記の低圧を得るために、容器は高価な真空チャンバーを必要とし、さらに真空排気装置を設置する必要がある。また、真空中で処理するため大面積の基板に処理しようとするとき、大きな真空容器を使用しなければならぬ、かつ、真空排気装置も大出力のものが必要となる。その結果、設備が極めて高価なものになってしまう。また、吸水率の高いプラスチック基板の表面処理を行なう場合、真空引きに長時間を使い、処理品のコストが高くなるという問題点もあった。

【0003】 そこで、このような問題点を克服するために、装置、設備の低コスト化と、大面積基板の処理が可能な大気圧でのグロー放電プラズマによる表面処理方法が提案され、例えば、細線型電極を用いて成膜する方法が特公平2-48626号公報に開示されている。この方法では、Heを主体とする不活性ガスと含フッ素ガスやモノマーガスの混合物を、複数の開孔を有する多孔管から基板近傍のプラズマ領域に供給する。

【0004】 このような従来技術によって、基材の一部分だけを部分的に表面処理する場合には、処理しない部分を公知の方法によってマスキングし、処理後にマスキングを除去するという方法が一般的に採用されているため、マスキングに余分な工程を必要とするという欠点

があった。

【0005】 特開平6-108257号公報には、吹き出し口端縁に突先部を設けた金属筒を電極とし、吹き出し口からガスを吹き出して電圧を印加し、大気圧下で放電プラズマを生成させるプラズマ反応装置が開示されている。しかしながら、この装置では放電プラズマに接触する基材部分のみが表面処理されるため、数cm²以上の領域を処理する場合には、装置の数を増やしたり、装置を走査する必要があり、装置機構が複雑になるという欠点があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記欠点を解決すべくものであり、その目的は、ガス雰囲気中で、基材表面に放電プラズマに接触させることによって、大気圧近傍の圧力下において、簡単な工程で基材の部分的な表面処理が可能なプラズマ表面処理方法及びプラスチック表面処理装置を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 第1発明のプラズマ表面処理方法は、略水平方向に配設された相対する金属電極と、該金属電極に対して略垂直方向に配設された固体誘電体壁によって囲まれた処理空間に、基材を金属電極に対して略水平となるように配置し、該処理空間に不活性ガスと処理ガスとの混合ガスを導入し、大気圧近傍の圧力下で電極に電圧を印加して放電プラズマを発生させ、該放電プラズマを該基材表面に接触させることにより、基材表面を処理することを特徴とする。

【0008】 上記プラズマ表面処理とは、表面に官能基層を形成または放電プラズマによりラジカル層を形成し親水性や撥水性を付与し表面エネルギーが制御された表面を形成することであり、このような表面処理によって基板の漏れ性や接着性が改質され、さらに、電気特性や光学特性等に優れた機能を有する膜を表面に形成することでもある。

【0009】 上記基材としては、特に制限されず、プラスチックフィルム、シート、成形体等が使用可能である。プラスチックとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等のポリエステル類；ポリエチレンまたはポリプロピレン等のポリオレフィン類の他、ポリスチレン、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリルなどが挙げられる。基材としてプラスチックのフィルムを使用する場合は、延伸物及び未延伸物のいずれもが使用可能である。

【0010】 上記基材としては、プラスチック以外に、金属、ガラス、紙、繊維、セメント等の建築材料、不織布等が挙げられ、これらのシート状物、成形品のいずれでもと使用可能であり、その表面が多孔質であってよい。金属としては、ステンレス系鋼、炭素鋼、超鋼等の合金；アルミニウム、銅、ニッケル等の単成分金属など

50

が挙げられる。

【0011】上記混合ガスとしては不活性ガスと処理ガスとの混合物が使用される。上記処理ガスは、プラズマ表面処理の目的に応じて選択し、放電プラズマ雰囲気中に供給することにより容易に表面処理が可能である。例えば、基材表面にフッ素を化学結合させ表面エネルギーを低くし撥水性を付与する場合には、フッ素含有ガスが好適に使用される。このようなフッ素含有ガスとしては、例えば、4フッ化炭素(CF_4)や6フッ化炭素(C_2F_6)や6フッ化プロピレン(C_3F_8)等のフッ化炭化水素ガス；1塩素化3フッ素化炭素ガス($CClF_3$)等のハロゲン化炭化水素ガス；6フッ化硫黄(SF_6)等のフッ化硫黄化合物が挙げられるが、安全性の点からフッ化水素等の有害なガスが生成しない、4フッ化炭素、6フッ化炭素や6フッ化プロピレン等が好ましい。

【0012】また、基材の表面エネルギーを高くして親水性を付与する場合には、表面にカルボニル基、ヒドロキシル基、アミノ基等の官能基を有する層を形成するために、炭化水素化合物のガスや蒸気が好適に使用される。このような炭化水素化合物としては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等のアルカン系ガス類；エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン等のアルケン系ガス類；ペンタジエン、ブタジエン等のアルカジエン系ガス類；アセチレン、メチルアセチレン等のアルキン系ガス類；ベンゼン、トルエン、キシレン、インデン、ナフタレン、フェナントレン等の芳香族炭化水素系ガス類；シクロプロパン、シクロヘキサン等のシクロアルカン系ガス類；シクロペンテン、シクロヘキセン等のシクロアルケン系ガス類；メタノール、エタノール等のアルコール系ガス類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系ガス類；メタナール、エタナール等のアルデヒド系ガス類などが挙げられ、これらは単独で使用されてもよく2種以上が併用されてもよい。また、酸素ガス、酸素ガスと水素ガスの混合ガス；水蒸気、窒素ガスと水素ガスとの混合ガス；アンモニアガス等も使用可能である。

【0013】また、基材上に SiO_2 、 TiO_2 や SnO_2 等の電気的、光学的等の高機能を有する金属酸化物薄膜を形成する場合には、金属水素ガス、金属ハロゲン化ガス、金属アルコラート等の金属有機化合物のガス又は蒸気を用いることによって形成可能である。

【0014】上記不活性ガスとしては、ヘリウム、ネオニン、アルゴン、キセノン等の希ガスや窒素ガスが挙げられ、これらは単独で用いられても2種以上が併用されてもよい。上記不活性ガスのうち、ヘリウムガスは準安定状態の寿命が長いため、上記処理用ガスを励起するのに好ましい。また、ヘリウム以外の不活性ガスを用いる場合は、2体積%以下のアセトン、メタノール等の蒸気やメタン、エタン等の炭化水素ガスを混合するのが好ましい。

【0015】前記処理ガスと不活性ガスとの混合比は、用いるガスの種類により適宜決定されるが、処理ガスの濃度は、高くなると高電圧を印加しても放電プラズマが発生し難くなるので、10体積%以下が好ましく、より好ましくは0.1～5体積%の範囲である。

【0016】上記混合ガスの大気圧近傍の圧力下とは、100～800 Torrの圧力下のことであり、特に圧力調整が容易で装置が簡便になる700～780 Torrの範囲が好ましい。

【0017】以下、第1発明のプラズマ表面処理方法の一例として図面を参照して説明する。図1は第1発明で使用される処理装置の1例を示す模式図である。本処理装置は、電源部1、上部電極2及び下部電極3ならびに固体誘電体壁4a、4bから構成される。上記上部電極2及び下部電極3は略水平方向に相対するように配設され、上部電極2と下部電極3間の周辺には、上記固体誘電体壁4a、4bが垂設されている。

【0018】上記上部電極2及び下部電極3と固体誘電体壁4a、4bによって囲まれた処理空間11に、基材6を略水平方向に配置して、該基材6のプラズマ処理を行う。処理空間の形状は、特に制限はなく、角筒形であってもよく円筒形であってもよい。基材6には、上部及び下部電極の露出面に対応する形状及び面積のプラズマ処理が施される。

【0019】上記電極配置構造として、図1では水平方向に上部電極2と下部電極3が対向する平行平板型を使用したが、平行平板型以外の、同軸円筒型、円筒対向平板型、球対向平板型、双曲面対向型でも複数の細線からなるものが使用可能である。

【0020】上記上部電極2及び下部電極3の材質としては、ステンレス、真鍮等の多成分系金属；銅、アルミニウム等の純金属などが挙げられる。

【0021】上記基材6は、上部電極2と下部電極3の接触部で水平に保持されるが、基材6として、金属等の導電性材料、多孔質材料を使用する場合は、表面処理する部分に對向する電極表面を完全に覆うように固体誘電体(図示しない)を装着するのが好ましい。上記固体誘電体としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリエチレンテレフタレート(PET)等のプラスチック；バイレックスガラス等のガラス； SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 等の単体や Y_2O_3 と ZrO_2 からなる固溶体等のセラミックなどが挙げられ、処理ガスと反応しないものが選択される。

【0022】上部電極2及び下部電極3間の距離は、固体誘電体の厚みや、基材6の厚み、印加電圧の大きさ等によって適宜決定されるが、基材6の厚み以上30mm未満の範囲が好ましい。電極間距離が30mmを越えると、放電プラズマがアーケ放電に移行しやすくなり均一性が損なわれるので好ましくない。

【0023】上記電源部1はkHz台の周波数の電圧を

印加可能であるが、例えば、耐熱性の低いプラスチック製基材の表面処理には、1～30 kHzの低い周波数が好ましい。

【0024】上部電極2と下部電極3に電圧を印加することにより放電プラズマを発生するが、その際の電圧は、電極形状や、電極間距離等によって適宜決められるが、電圧印加時の電界強度は0.1～40 kV/cm程度が好ましい。電界強度が0.1 kV/cm未満であると放電プラズマが発生し難くなつて処理に時間がかかり、電界強度が40 kV/cmを越えるとアーカ放電に移行する挙動を示すので好ましくない。

【0025】前記混合ガスを処理空間11へ連続的に導入することによって、処理空間11は混合ガスで置換され大気圧近傍の圧力に保たれる。上記混合ガスは、流量調整されてガス導入管7a, 7bから直接処理空間11へ導入されてもよく、電極にガス導入管を配設してもよい。また、上記電極2及び下部電極3の対向面を、図1に示すように多孔構造とし、この孔10より混合ガスを処理空間11へ供給してもよい。特に、処理空間11が大きくなったり、複雑な形状の場合は、このような孔10からの供給することにより、処理空間11への均一な供給が可能となる。また、上記混合ガスは、固体誘電体4a, 4bに配設されたガス導入管から処理空間11へ供給してもよい。

【0026】過剰に供給された混合ガスは、固体誘電体4a, 4bに配設されたガス排出孔8から排出される。排出された混合ガスは、必要に応じて、除害器等により除害して大気中に放出してもよく、処理空間へ供給して再使用してもよい。なお、固体誘電体4a, 4bが多孔質である場合や1個以上の排出孔を有する場合は、排出孔を設ける必要はないが、空気中に混合ガスが拡散しないように安全性を配慮して、必要に応じて、容器内で放電プラズマ処理を行つてもよい。このような多孔質または排出孔を有する固体誘電体4a, 4bを使用する場合は、外部からの空気混入がないように、処理空間内を僅かながら加圧状態にするのが好ましい。

【0027】上記基材は、必要に応じて加熱や冷却してもよいが、撥水性や親水性を付与する場合は室温で十分である。基材のプラズマ放電処理される部分の厚みは、用途に応じて適宜決定されるが、放電プラズマが均一に発生し易い0.03～30 mm未満が好ましい。基材には、公知の処理方法により、表面洗浄や表面活性化の処理が施されていてもよい。

【0028】上記上部電極2及び下部電極3の孔10から混合ガスを処理空間11内に導入し、両電極に所定の電圧を印加して放電プラズマを発生させ、基材6に接触させることにより、基材表面を放電プラズマ処理する。

【0029】放電プラズマ処理に要する時間は、印加電圧の大きさや、基材、混合ガス配合等によって適宜決定されるが、例えば、フッ化炭素ガスを使用してプラスチ

ック表面を撥水処理する場合、前記印加電圧の範囲では、5秒程度で撥水性能の付与が可能であり、それ以上の時間をかけて処理しても効果は著しく向上せず、短時間の処理で十分である。

【0030】次に、第2発明のプラスチック表面処理装置について説明する。第2発明のプラスチック表面処理装置は、略水平方向に配設された相対する上部及び下部電極と該上部及び下部電極の周辺部に垂設された固体誘電体壁によって形成される処理空間と、該処理空間に不活性ガスと処理ガスとの混合ガスを導入するためのガス導入管と、処理空間の排気を行うためのガス排出管と、上記金属電極間に電圧を印加するための電源とを具備する。

【0031】第2発明の処理装置につき、図2に示す模式図を参照しながら説明する。本処理装置は、電源部1、上部電極2及び下部電極3ならびに固体誘電体壁4a, 4bから構成される。上記上部電極2及び下部電極3は略水平方向に対向して配設され、上部電極2及び下部電極3と、両方の電極の周辺から垂設された固体誘電体壁4a, 4bとによって処理空間11が形成されている。

【0032】第2発明の上部電極2及び下部電極3に用いられる材質は、第1発明で使用されるものと同様な材質が使用される。また、第2発明で使用される固体誘電体としては、第1発明で用いられるものと同様な材料が使用される。

【0033】上記上部電極2と下部電極3にはそれぞれ混合ガス導入管7a, 7bが接続されており、混合ガスは両方の電極の対向面に設けられた孔10より処理空間11に供給される。また、上部電極2には電圧を印加するための電源部1が接続されている。

【0034】上記上部電極2と下部電極3には、絶縁具9を介して装置を上下方向に開閉するために電極固定具5が接続されており、電極固定具5を作動させて装置を開け、基材6を固体誘電体壁4aと4bの間に挿入して閉じることにより、基材6を固体誘電体壁4aと4bの接触部で挟持することができる。このような構造を採用して、基材を移動させながら部分的な処理を連続して行うことにより、大きな基材でも比較的小さな装置によつて処理が可能となる。

【0035】また、上記固体誘電体壁4aと4bには、過剰の混合ガスを排出するための排出管8が接続されている。

【0036】本装置を使用して、第1発明と同様な方法で、上記上部電極2と下部電極3の孔10から混合ガスを、処理空間11へ供給しながら、両電極に所定の電圧を印加して放電プラズマを発生させ、基材6表面に接触させて、放電プラズマ処理を行うことにより、例えば、基材に撥水性や親水性を付与することできる。

【実施例】以下に、実施例を示すが、本発明はこれによって限定されるものではない。

(実施例 1、2) 図2に示した円筒形の装置において、1mmの孔が1cm間隔に設けられた直径120mmの2枚のステンレス(SUS304)製円板を対向するように配置して、上部電極2及び下部電極3とし、内径90mm、外径110mmのポリエチレンテレフタレート製円筒を固体誘電体壁4a、4bとし、上下の固体誘電体壁間に基材6として150□×3mm厚のポリカーボネート板(旭硝子社製「商品名レキサン」、静的接触角67度)を挟持させた。次いで、処理空間11に表1に示した組成の混合ガスを連続的に供給して大気圧とし、表1に示した所定の印加電圧及び処理時間で放電プラズマ処理を行い、基材6の両面に撥水化処理を施した。

【0038】撥水化処理された基材6表面に2mmの水滴を1cm間隔で滴下し、共和界面科学社製接触角測定装置「商品名CA-X150」を用いて基材両面の静的接触角を測定したところ、放電プラズマが接触した直径90mmの円形の領域のみが処理前の基材よりも大きな接触角を示し、撥水化されていることが判明した。表1には、静的接触角の最大値及び最小値を示した。

【0039】(実施例3) 図2に示した円筒形の装置において、1mmの孔が1cm間隔に設けられたステンレス(SUS304)製の上部電極2の表面に500μm厚のY₂O₃安定化ZrO₂溶射膜を形成し、下側の固体誘電体壁4bを使用せず、上側の固体誘電体壁4aとしてポリエチレンテレフタレートを使用し、基材6として15

0□×2mm厚の表面研磨したステンレス(SUS304)板を下部電極3と接するように配置した。次いで、表1に示した混合ガスを処理空間に導入して大気圧とした後、表1に示した所定の印加電圧及び処理時間で放電プラズマ処理を行い、基材6の上側にのみ撥水化処理を施した。上記基材の撥水化処理面につき、実施例1と同様にして静的接触角を測定し、その結果を表1に示した。

【0040】(実施例4、5) 表1に示した組成の混合ガス、印加電圧及び処理時間で放電プラズマ処理を行つたこと以外は、実施例1と同様にしてポリカーボネート板基材の両面に親水化処理を施した。この親水化処理された基材の両面につき、実施例1と同様にして静的接触角を測定し、その結果を表1に示した。

【0041】(実施例6) 図2に示した円筒形の装置において、混合ガス導入管7a、7bから表1に示した組成の異なる混合ガスをそれぞれ導入し、表1に示した印加電圧及び処理時間で放電プラズマ処理を行つたこと以外は、実施例1と同様にしてポリカーボネート板基材の両面に処理を施した。この撥水化処理された基材の両面につき、実施例1と同様にして静的接触角を測定し、その結果を表1に示した。静的接触角の測定結果から、基材上面では、放電プラズマが接触した直径90mmの円形の領域のみが撥水化処理され、基材下面では、放電プラズマが接触した直径90mmの円形の領域のみが親水化処理されていることが判明した。

【0042】

【表1】

	プラズマ処理条件			静的接触角 (度)
	混合ガスの組成 (容積%)	印加 電圧 (kV)	処理 時間 (秒)	
実 施 例	1 CF ₄ /He (3/97)	5.5	15	<u>104~108</u> <u>105~107</u>
	2 C ₂ F ₆ /He (0.5/99.5)	7	15	<u>104~109</u> <u>103~109</u>
	3 C ₂ F ₆ /He (0.5/99.5)	8	180	<u>107~111</u>
	4 N ₂ /He (0.5/99.5)	6	30	<u>35~39</u> <u>34~40</u>
	5 (O ₂ +CF ₄)/He [(0.8+0.2)/99]	6	30	<u>32~41</u> <u>34~39</u>
	6 CF ₄ /He (1/99) O ₂ /He (1.5/98.5)	7	20	<u>105~108</u> <u>38~42</u>

註) 上段：基材の上部電極側、下段：基材の下部電極側

実施例3：固体誘電体として鋼板上に8重量%Y₂O₃と92重量%ZrO₂からなる溶射膜を形成した。

【0043】

【発明の効果】第1発明のプラズマ表面処理方法は、上述の構成であり、ガス雰囲気中で、基材表面に放電プラズマに接触させることによって、大気圧近傍の圧力下において、簡単に基材の部分的な表面処理を行うことができる。第2発明のプラスチック表面処理装置は、上述の構成であり、大気圧近傍の雰囲気下で、基材の両面を同時に表面処理することができるので、表面処理工程が簡単になり、容易に表面処理行程をインライン化が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、第1発明に使用される表面処理装置の一例を示す模式図である。

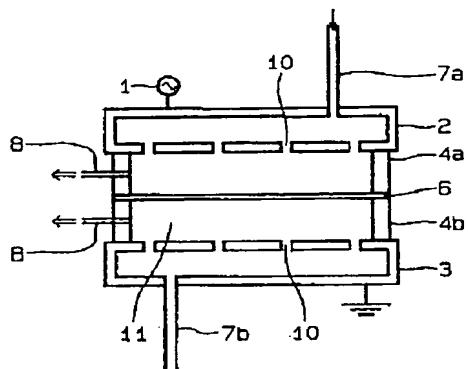
【図2】図2は、第2発明の表面処理装置の一例を示す

模式図である。

【符号の説明】

- 1 電源
- 2 上部電極
- 3 下部電極
- 4a, 4b 固体誘電体壁
- 5 電極固定治具
- 6 基材
- 7a, 7b 混合ガス導入管
- 8 ガス排出管
- 9 絶縁具
- 10 孔
- 11 処理空間

【図1】



【図2】

